

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008714504

WPI Acc No: 1991-218523/ 199130

XRAM Acc No: C91-094957

Thermally stabilised, thermoplastic polyurethane compsn. - comprising added phosphorus pentoxide and/or phosphoric ester cpds. and hindered phenol-type cpds.

Patent Assignee: NIPPON POLYURETHANE KOGYO KK (NIPO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 3139562	A	19910613	JP 89276652	A	19891024	199130 B
JP 2594159	B2	19970326	JP 89276652	A	19891024	199717

Priority Applications (No Type Date): JP 89276652 A 19891024

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2594159	B2	4	C08L-075/04	Previous Publ. patent JP 3139562	

Abstract (Basic): JP 3139562 A

Compsn. comprises thermoplastic polyurethane resin with 0.001-0.1 wt.% of P2O5 and/or phosphoric ester cpds., and 0.01-1.0 wt.% of hindered phenol-type cpds. having molecular wt. of at least 500 added.

ADVANTAGE - The polyethane compsn. has good thermal stability.

In an example granular polycarbonate diol-type thermoplastic polyurethane resin (500 g), (A) 2-ethylhexyl acidphosphate (0.10 g), and (B) pentaerythrityl-tetrakis(3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate) (1.50 g) are mixed and pelletised. A test piece obtd. from the pellets exhibits change ratio (%) of MFR as defined by equation (1) of 99%. In a comparative example where (A) or (B) is not added, the test piece exhibits change ratio fo MFR of 130%. The closer to 100 the value is, the higher the thermal stability is.

⑫ 公開特許公報(A)

平3-139562

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月13日

C 08 L 75/04
C 08 K 3/32
5/13
5/521

NFY
NGA
NGD

7167-4J
7167-4J
7167-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 熱安定化熱可塑性ポリウレタン組成物

⑯ 特 願 平1-276652

⑰ 出 願 平1(1989)10月24日

⑱ 発 明 者 鈴木 浩一 東京都品川区小山2-17-30
⑱ 発 明 者 国 重 登 神奈川県横浜市港北区綱島東3-2-6
⑱ 発 明 者 和田 八郎 神奈川県横浜市戸塚区平戸3-6-22
⑱ 発 明 者 金谷 紘二 神奈川県横浜市戸塚区上柏尾町379-26
⑰ 出 願 人 日本ポリウレタン工業 東京都港区虎ノ門1丁目2番8号
株式会社

明 細 書

1. 発明の名称

熱安定化熱可塑性ポリウレタン組成物

2. 特許請求の範囲

熱可塑性ポリウレタン樹脂に無水リン酸および／またはリン酸エステル化合物を0.001～0.1重量部および分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物を0.01～1.0重量部加えることを特徴とする熱安定化熱可塑性ポリウレタン組成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、添加剤による熱安定性の優れた熱可塑性ポリウレタン組成物に関するものである。従来の技術

熱可塑性ポリウレタン樹脂(以下略してTPUという)は、200℃以上の温度で熱劣化を受けることがある。TPUの成形では、200℃以上に溶融することがあり、溶融状態での粘度安定性が要求される。従来のTPUでは、200

℃以上での粘度安定性が悪く、経時により著しい粘度変化をおこす。

この改良のためBHT(ブチル化ヒドロキソトルエン)のような酸化防止剤、あるいは、耐熱性向上剤として知られるTPP(トリフェニルホスファイト)などを添加することが試みられ、ある程度の粘度安定化は、図られたが、十分ではなかった。

発明が解決しようとする課題

本発明者らは、溶融状態の粘度安定化のため鋭意研究した結果、無水リン酸および／またはリン酸エステル化合物および分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物をTPUに添加することにより粘度安定性が著しく改良されることを見出し本発明に至った。

課題を解決するための手段

即ち本発明は、TPUに無水リン酸および／またはリン酸エステルを0.001～0.1重量部および分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物を0.01～1.0重量部加えることを特徴

とする熱安定化熱可塑性ポリウレタン組成物に
関するものである。

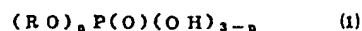
本発明では、熔融状態の粘度安定性（熱安定性）の評価として、メルトインデクサーによる230℃におけるMFR（メルトフローレート）値の経時変化率を用いた。本発明により得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂は、初期のMFR値と後期（30分後）のMFR値の変化率は90～104多であった。一方無添加のTPUの変化率は130多であったので、本発明による熱可塑性ポリウレタン樹脂の熱安定性は非常に優れている。

本発明で用いるTPUの組成物は特に限定しないが、このようなTPUは分子量500～2000のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールのような、ポリオール類と1, 4-ブタンジオールのような鎖延長剤とよばれる分子量250以下のジオール類とジフェニルメタンジイソシアネートのようなジイソシアネート類からなるポリウレタン

を例に挙げることができるポリオール類、ジオール類、ジイソシアネート類の種類と量の選択により多種類のTPUが製造されており、これらのTPUを全て用いることが出来る。

本発明で用いる無水リン酸は、 P_2O_5 の化学式で示される工業用または、試薬用無水リン酸である。

本発明で用いるリン酸エステル化合物、例えばリン酸類とアルコール類とからえられるリン酸エステル類で一般式(1)で示される化合物が用いられる。



ここでRは、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、ヒドロアルキル基、アルコキシアルキル基等を示し、nは1または、2である。本発明に用いられる一般式(1)の例として、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、 β -クロロエチルアシッドホスフェート、エチレングリコールアシッドホスフェートなどが挙げられる。

この場合、無水リン酸およびリン酸エステル

化合物の添加量は、TPUに対して0.001～0.1重量多が好ましい。0.001重量多未満の場合は、添加の効果があられず0.1重量多を超える添加量では、他の物性例えば耐水性などに悪影響を及ぼすので好ましくない。

本発明で用いる分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物は、ヒンダードフェノール基を有する化合物である。分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物の例として、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル)ブタン、1, 6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス〔3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル〕ベンゼン、2, 4-ビス-(α -オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ビス〔3, 3'

-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチルフェニル)ブタリックアシッド〕グリコールエステル、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2, 2-チオ-ジエチレンビス〔3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートなどがあげられる。分子量500未満のヒンダードフェノール系化合物は長時間加熱時系外へ飛散するので好ましくない。分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物の添加量は、TPUに対して0.01～1.0重量多が好ましい。0.01重量多未満の場合は添加の効果があられず、1.0重量多を超える添加量では著るしい添加効果を示さなくなる。

本発明における無水リン酸、リン酸エステル化合物および分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物のTPUへの添加方法は、特に限定しない。これらの添加剤は、同時に添加

してよいし、あるいは別々に添加してもよい。
また、TPUの製造前あるいは、製造時に添加してよいし、あるいは、製造後コンパウンド化するときなどに添加してもよい。これら添加剤の高濃度のTPU混合物を予じめ調整しておき、このTPU混合物を使用する方法（マスターバッチ法）も適用できる。

本発明の熱可塑性ポリウレタン組成物には、各種添加剤あるいは、他の樹脂を混合することもできる。各種添加剤としては、フィラー、可塑剤、顔料、滑剤、酸化防止剤などがあり、他の樹脂としては、ABS樹脂、PVC、ポリカーボネート樹脂などを挙げることができる。

実施例

次に実施例により本発明について更に詳細に説明する。例における「部」および「g」は各々「重量部」および「重量g」を示す。

実施例 1.

TPUとして粒状のミラクトランB995（ポリカーボネートジオール系、日本ミラクトラン

機製）を500g、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート0.10g（0.02%）、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕1.50g（0.30%）を、小型プラネタリーミキサーに入れて混合した。この混合物を実験用一軸押出機（ラボプラスミル20C200型、東洋精機製作所製）にかけ、195～215℃で熔融混練しペレット状にした。このポリウレタン組成物の熱安定性を評価するためにメルトインデクサー（タカラ工業製、L203型）を用いて230℃で6～9分のMFR（メルトフローレート、g/10分）値と27～30分のMFR値を求めた。一般式(2)から変化率を求め熱安定性の評価をした。

$$\text{変化率(\%)} = \frac{27 \sim 30 \text{ 分の MFR 値}}{6 \sim 9 \text{ 分の MFR 値}} \times 100 \quad (2)$$

この場合100に近い変化率が熱安定性に優れる。

試験法は、JIS K-7210 A法（荷重2160g）

に準じて行なった。結果を表1に示す。

実施例 2～7.

実施例1と同じ方法でTPUをミラクトランP26M（ポリエステルジオール系、日本ミラクトラン機製）に代えて、リン化合物および、分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物の種類と量を変えた場合について表1に示した条件で実施した。結果を表1に示す。

比較例 1～4.

実施例1と同じ方法でリン化合物および、分子量500以上のヒンダードフェノール系化合物を添加しない場合および、無水リン酸、リン酸エステル化合物または、ヒンダードフェノール系化合物の場合について表1に示した条件で実施した。結果を表1に示す。

以下余白

表 1

項目		TPUの種類	リン化合物	添加量 %	ヒンダードフェノール系化合物	添加量 %	6~9分の MFR値	27~30分の MFR値	変化率 %
実 施 例	1	ミラクトラン E995	2-エチルヘキシル アジドホスフェート	0.02	ペンタエリスリチル-アトラキス〔3- (3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキ シフェニル)プロピオネート〕	0.30	0.85	0.84	99
	2	同 上	同 上	0.05	同 上	0.50	0.78	0.78	100
	3	同 上	無水リン酸	0.005	オクタデシル-3-(3, 5-ジ-1-ブ チル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオ ネート	0.50	0.81	0.78	96
	4	同 上	エチレンジリコール アジドホスフェート	0.01	ペンタエリスリチル-アトラキス〔3- (3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキ シフェニル)プロピオネート〕	0.10	0.82	0.81	99
	5	同 上	無水リン酸 エチレンジリコールアジドホ スフェート	0.005 0.01	トリエチレンジリコールビス〔3-(3- 1-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシ フェニル)プロピオネート〕	0.20	0.90	0.85	94
	6	ミラクトラン P26M	エチレンジリコール アジドホスフェート	0.005	2, 4-ビス-(n-オクタチルオ)-5- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-1-ブチ ルアミノ)-1, 3, 5-トリアジン	1.00	1.22	1.27	104
	7	同 上	無水リン酸	0.005	ペンタエリスリチル-アトラキス〔3-(3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシフェ ニル)プロピオネート〕	0.80	1.25	1.19	95
比 較 例	1	ミラクトラン E995	な し	0	な し	0	1.20	1.56	130
	2	同 上	無水リン酸	0.005	な し	0	0.75	0.64	85
	3	同 上	エチレンジリコール アジドホスフェート	0.01	な し	0	0.94	0.85	90
	4	同 上	な し	0	ペンタエリスリチル-アトラキス〔3- (3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキ シフェニル)プロピオネート〕	0.50	0.95	1.10	116

発明の効果

本発明により得られる熱可塑性ポリウレタン樹脂は、熱安定性に優れているので、加工温度幅が広く、色々な成型法、例えば押出し成型、射出成型、ブロー成型などが容易に応用出来る。また比較的加工温度の高い他樹脂とのブレンドも熱劣化なしに熔融混合することが出来るので色々なブレンドポリマーの調整が可能になる。

特許出願人

日本ポリウレタン工業株式会社